

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-290816

(43)Date of publication of application : 17.10.2000

(51)Int.Cl.	A41D 19/00
	B29C 41/14
	C08L 9/04
	C08L 33/02
	C08L 33/04
	C08L 33/20
	C08L 93/00
	C08L 93/04
	// B29K 9:00
	B29K 33:00
	B29K 86:00
	B29L 31:48

(21)Application number : 11-098257

(71)Applicant : SHOOWA KK

(22)Date of filing : 06.04.1999

(72)Inventor : TANAKA AKIO
NISHI YASUTAKA
KISHIHARA HIDETOSHI
RYU HISSHIN

(54) NBR GLOVE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an NBR (acrylonitrile-butadiene rubber) glove with soft molded skin and low slipperiness of the skin surface, having skin strength bearable in practical use.

SOLUTION: This NBR glove is obtained by molding an NBR latex as raw material formulated with a copolymer from an alkyl acrylate, acrylonitrile and acrylic or methacrylic acid and a rosin acid resin and/or a terpene-based resin.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 21.12.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3382879

[Date of registration] 20.12.2002

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-290816

(P2000-290816A)

(43) 公開日 平成12年10月17日 (2000. 10. 17)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マ-ト* (参考)
A 4 1 D	19/00	A 4 1 D 19/00	P 3 B 0 3 3
B 2 9 C	41/14	B 2 9 C 41/14	4 F 2 0 5
C 0 8 L	9/04	C 0 8 L 9/04	4 J 0 0 2
	33/02	33/02	
	33/04	33/04	

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 6 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平11-98257

(22) 出願日 平成11年4月6日 (1999. 4. 6)

(71) 出願人 591161900

ショーワ株式会社
兵庫県姫路市砥堀565番地

(72) 発明者 田中 明雄

兵庫県姫路市砥堀565

(72) 発明者 西 康隆

兵庫県高砂市米田町塩市46-12

(72) 発明者 岸原 英敏

兵庫県姫路市広畑区蒲田570-1

(72) 発明者 劉 必進

兵庫県姫路市砥堀565

(74) 代理人 100068087

弁理士 森本 義弘

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 NBR製手袋

(57) 【要約】

【課題】 成形皮膜が柔らかく、皮膜表面の滑り性が少なく、実用に耐え得る皮膜強度を持ったNBR製手袋を提供することを目的とする。

【解決手段】 アルキルアクリレートとアクリロニトリルとアクリル酸またはメタクリル酸との共重合体と、ロジン酸樹脂またはテルペン系樹脂の少なくとも一方とを配合したNBRラテックスを材料に用いて成形されてなるNBR製手袋。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 アルキルアクリレートとアクリロニトリルとアクリル酸またはメタクリル酸との共重合体と、ロジン酸樹脂またはテルペン系樹脂の少なくとも一方とを配合したNBRラテックスを材料に用いて成形されてなることを特徴とするNBR製手袋。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、家庭用や作業用に適したNBR製手袋に関し、詳細には、手袋として十分な皮膜強度を備え、柔軟で屈曲性に富み、なお且つ装着作業時に手袋表面での滑りが著しく改善されたNBR製手袋に関する。

【0002】

【従来の技術】 NBR（アクリロニトリルブタジエンゴム：Acrylonitrile butadiene rubber）を素材とする手袋は、NR（天然ゴム：Natural rubber）やPVC（ポリ塩化ビニル：Polyvinylchloride）を素材とする手袋に比べ耐油性、耐突き差し性、耐摩耗性などに優れた性質を持っている。その反面、NBRを素材とする手袋は、NRに比べると非常に反発弾性が劣り柔軟性を欠き、物を掴んだときに手袋表面で滑り易いと言う欠点指摘され、作業の安全性の点から問題視されることが多かった。この欠点を改善するため、従来は加硫剤配合の調整、または軟化剤の添加にて柔軟化する試みがなされていた。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 ところで、加硫剤配合の調整では、NBRの加硫剤として多種の薬剤が提供されているが、主に硫黄（S）、酸化亜鉛（ZnO）の併用が一般的であり、加硫形成するNBR皮膜の強度および柔軟性は硫黄（S）および酸化亜鉛（ZnO）の配合部数によって大きく影響される。家庭用や作業用のNBR製手袋に配合される加硫系は、硫黄（S）および酸化亜鉛（ZnO）の合計配合量が通常2～5重量部の範囲で使用されることが多く、皮膜の引張強度は強靱であるが、一般的に柔軟性が小さく、殊に低温域（0℃付近）では硬い。

【0004】 このため、本発明者らは研究を重ねることによって、柔軟性と手袋表面の滑り性はいずれも手袋皮膜の物性に係わるものであり、滑り性は物を掴んだときの手袋表面皮膜と物表面との接触面積がより大きくなること、すなわち手袋表面皮膜の柔らかさが大きく関係することを実証してきた。その中で、硫黄（S）および酸化亜鉛（ZnO）の合計配合量を1～2重量部の範囲で使用し、100%モジュラス値を20kg/cm²以下に設定して滑り防止効果を向上させようとしたが、この方法のみでは手袋皮膜としての十分な強度が得られにくい欠点があった。

【0005】 また、軟化剤としては、アジピン酸エステ

ル系の可塑剤、鉱物油、植物油などがよく使用されているが、これらは、少量添加で柔軟化に大きく貢献するが、次第に手袋表面に移行してき、水漏れの状況での作業では非常に滑りやすくなるという問題があった。本発明はこのような課題を解決するもので、成形皮膜が柔らかく、皮膜表面の滑り性が少なく、実用に耐え得る皮膜強度を持ったNBR製手袋を提供することを目的とするものである。

【0006】

【発明を解決するための手段】 本発明者らは、家庭用、作業用NBR製手袋として十分に実用できるだけの皮膜強度と柔軟性を兼ね備え、掴んだときの手袋表面の滑りを防止することを同時に保持させる技術の開発について鋭意研究を重ねた。そして、アクリレート系共重合ラテックスにおいてモノマーの種類と割合を選定し開発を進めた結果、アルキルアクリレート-アクリロニトリル-アクリル酸またはメタクリル酸共重合ラテックスをNBRラテックスにブレンドするとその皮膜は柔軟性に富み、水漏れ時にも滑りがほとんどないこと、またロジン系樹脂ラテックスとテルペン系樹脂ラテックスの一方もしくは両方をNBRラテックス固形分に対して1～10重量部添加すると強度低下が緩和され、実用性の基準とした200kg/cm²以上の引張強度を維持できることを見出し、本発明を完成した。

【0007】 すなわち本発明のNBR製手袋は、アルキルアクリレートとアクリロニトリルとアクリル酸またはメタクリル酸との共重合体と、ロジン酸樹脂またはテルペン系樹脂の少なくとも一方とを配合したNBRラテックスを材料に用いて成形されてなることを特徴とするものである。ここで、ロジン系樹脂ラテックス、テルペン系樹脂ラテックスは、異種ラテックスブレンドにおいて優れた相溶化剤となり、100%モジュラスを上げることなく、すなわちNBR皮膜を硬化させることなく、引張強度を強化する補助強化剤として重要な働きをする。

【0008】 本発明に用いられるNBRラテックスは、いわゆる低～高アクリロニトリルNBRと呼ばれるもので、アクリロニトリルを20～45モル%含有し、10%以下のカルボキシル変性基を持つものであり、手袋材料として一般に使用されている範囲の分子量のものを使用可能である。ロジン系樹脂は、アビエチン酸を主成分とするモノカルボン酸であるロジン酸をマレイン酸またはフマル酸で変性させた樹脂酸、あるいはそれらを不均化または水素添加などで安定化を図った後、各種のポリアルコールと反応させてエステル化し、乳化剤の存在下でエマルジョン化したものが使われる。

【0009】 テルペン系樹脂には、テルペン樹脂、テルペンフェノール樹脂があり、テルペン樹脂としては、主としてα-ピネン、β-ピネン、ジペンテン（リモネン）の3種類のテルペンを単独または、共重合したもの、さらにテルペン樹脂に各種のフェノールを重合させ

た α -ピネンフェノール樹脂、ジペンテンフェノール樹脂、テルペンビスフェノール樹脂などを使用できる。

【0010】アルキルアクリレート成分としては、エチルアクリレート、*n*-ブチルアクリレート、*i*so-ブチルアクリレート、*t*-ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレートなどが有効である。アルキルアクリレート-アクリロニトリル-アクリル酸またはメタクリル酸の共重合体のモノマーの組成比は、アルキルアクリレート；94～75モル（%）、アクリロニトリル；5～20モル（%）、アクリル酸またはメタクリル酸；1～5モル（%）が好適であり、ブレンドするNBRラテックスの特性に合わせて適切な割合で重合したアルキルアクリレート共重合物が供される。共重合体の分子量には特に限定はない。

【0011】NBR製手袋の製造に際しては、上記した成分を配合したNBRラテックスを材料として浸漬加工法または塗布加工法が行われる。

【0012】

【発明の実施の形態】以下、本発明を実施の形態に基づいて説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

配合（1）

NBRラテックス
nBA-AN-AA共重合ラテックス
酸化亜鉛
硫黄
加硫促進剤
老化防止剤
顔料
変性ロジン酸エステル

70重量部
30重量部
2重量部
1重量部
0.5重量部
1重量部
適量
5重量部

実施の形態2

陶磁器製手袋型を30%硝酸カルシウムのメタノール溶液に浸漬したのち、下記配合（2）のNBRラテックスコンパウンドに30秒間漬け、引き上げて80℃×20minで乾燥させた後、130℃×1hrで加熱処理をして手型より反転離型してNBR製手袋を試作した。こ

配合（2）

NBRラテックス
nBA-AN-AA共重合ラテックス
酸化亜鉛
硫黄
加硫促進剤
老化防止剤
顔料
テルペンフェノール

70重量部
30重量部
2重量部
1重量部
0.5重量部
1重量部
適量
5重量部

実施の形態3

陶磁器製手袋型を30%硝酸カルシウムのメタノール溶液に浸漬したのち、下記配合（3）のNBRラテックスコンパウンドに30秒間漬け、引き上げて80℃×20minで乾燥させた後、130℃×1hrで加熱処理をして手型より反転離型してNBR製手袋を試作した。こ

ない。

実施の形態1

陶磁器製手袋型を30%硝酸カルシウムのメタノール溶液に浸漬したのち、下記配合（1）のNBRラテックスコンパウンドに30秒間漬け、引き上げて80℃×20minで乾燥させた後、130℃×1hrで加熱処理をして手型より反転離型してNBR製手袋を試作した。この手袋の掌部から試験片（63.5mm×63.5mm）を切り取り、ウェット条件での動摩擦係数を測定、算出した。また、この手袋の引張強度および100%モジュラスを手袋裾部より切り取った試験片で測定、算出した。この結果データを表1に示す。ただし、配合原料中のNBRラテックスはNippol LX550（日本ゼオン株式会社製；以下同じ）であり、nBA-AN-AA共重合ラテックスは*n*-ブチルアクリレート；88モル%-アクリロニトリル；10モル%-アクリル酸；2モル%の共重合体ラテックスであって、分子量約20万のものであり、ともに固形分重量で示す。

【0013】

の手袋の掌部から試験片（63.5mm×63.5mm）を切り取り、ウェット条件での動摩擦係数を測定、算出した。また、この手袋の引張強度および100%モジュラスを手袋裾部より切り取った試験片で測定、算出した。この結果データを表1に示す。

【0014】

の手袋の掌部から試験片（63.5mm×63.5mm）を切り取り、ウェット条件での動摩擦係数を測定、算出した。また、この手袋の引張強度および100%モジュラスを手袋裾部より切り取った試験片で測定、算出した。この結果データを表1に示す。ただし、配合原料中の2EHA-AN-AA共重合ラテックスとは

2エチルヘキシルアクリレート；88モル%-アクリロニトリル；10モル%-アクリル酸；2モル%の共重合

配合(3)

NBRラテックス	70重量部
2EHA-AN-AA共重合ラテックス	30重量部
酸化亜鉛	2重量部
硫黄	1重量部
加硫促進剤	0.5重量部
老化防止剤	1重量部
顔料	適量
変性ロジン酸エステル	5重量部

実施の形態4

陶磁器製手袋型を30%硝酸カルシウムのメタノール溶液に浸漬したのち、下記配合(4)のNBRラテックスコンパウンドに30秒間漬け、引き上げて80℃×20minで乾燥させた後、130℃×1hrで加熱処理をして手型より反転離型してNBR製手袋を試作した。この手袋の掌部から試験片(63.5mm×63.5mm)を切り取り、ウェット条件での動摩擦係数を測定、

配合(4)

NBRラテックス	70重量部
nBA-AN-MA共重合ラテックス	30重量部
酸化亜鉛	2重量部
硫黄	1重量部
加硫促進剤	0.5重量部
老化防止剤	1重量部
顔料	適量
変性ロジン酸エステル	5重量部

比較例1

実施の形態1と同様に、陶磁器製手袋型を30%硝酸カルシウムのメタノール溶液に浸漬したのち、下記配合(5)のNBRラテックスコンパウンドに30秒間漬け、引き上げて80℃×20minで乾燥させた後、130℃×1hrで加熱処理をして手型より反転離型してNBR製手袋を試作した。この手袋の掌部から試験片

配合(5)

NBRラテックス	70重量部
nBA-AN-AA共重合ラテックス	30重量部
酸化亜鉛	2重量部
硫黄	1重量部
加硫促進剤	0.5重量部
老化防止剤	1重量部
顔料	適量

比較例2

実施の形態1と同様に、陶磁器製手袋型を30%硝酸カルシウムのメタノール溶液に浸漬したのち、下記配合(6)のNBRラテックスコンパウンドに30秒間漬け、引き上げて80℃×20minで乾燥させた後、130℃×1hrで加熱処理をして手型より反転離型してNBR製手袋を試作した。この手袋の掌部から試験片

体ラテックスであって、分子量約20万である。
【0015】

算出した。また、NBR製手袋の引張強度および100%モジュラスを手袋裾部より切り取った試験片で測定、算出した。この結果データを表1に示す。ただし、配合原料品のnBA-AN-MA共重合ラテックスとはn-ブチルアクリレート；88モル%-アクリロニトリル；10モル%-メタクリル酸；2モル%の共重合体ラテックスであって、分子量約20万である。
【0016】

(63.5mm×63.5mm)を切り取り、ウェット条件での動摩擦係数を測定、算出した。また、NBR製手袋の引張強度および100%モジュラスを手袋裾部より切り取った試験片で測定、算出した。この結果データを表1に示す。

【0017】

(63.5mm×63.5mm)を切り取り、ウェット条件での動摩擦係数を測定、算出した。また、NBR製手袋の引張強度および100%モジュラスを手袋裾部より切り取った試験片で測定、算出した。この結果データを表1に示す。

【0018】

配合(6)

NBRラテックス	100重量部
酸化亜鉛	2重量部
硫黄	1重量部
加硫促進剤	0.5重量部
老化防止剤	1重量部
顔料	適量

比較例3

実施の形態1と同様に、陶磁器製手袋型を30%硝酸カルシウムのメタノール溶液に浸漬したのち、下記配合(7)のNBRラテックスコンパウンドに30秒間漬け、引き上げて80℃×20minで乾燥させた後、130℃×1hrで加熱処理をして手型より反転離型してNBR製手袋を試作した。この手袋の掌部から試験片

(63.5mm×63.5mm)を切り取り、ウェット条件での動摩擦係数を測定、算出した。また、NBR製手袋の引張強度および100%モジュラスを手袋裾部より切り取った試験片で測定、算出した。この結果データを表1に示す。

【0019】

配合(7)

NBRラテックス	100重量部
アジピン酸エステル系可塑剤	10重量部
酸化亜鉛	2重量部
硫黄	1重量部
加硫促進剤	0.5重量部
老化防止剤	1重量部
顔料	適量

上記した実施の形態1～4および比較例1～3における測定、算出、およびそれに基く評価は以下のようにして行なった。

動摩擦係数の測定、算出

摩擦係数測定装置にてASTM D 1894に基づき、移動重錘に手袋掌から切り取ったNBRフィルム試

験片を取り付け、水を一定量張ったステンレス板上を150mm/minで移動距離130mm走行させ、試験片とステンレス板との摩擦によって変化する荷重を測定し、走行抵抗(動摩擦係数)を算出した。

【0020】

移動重錘の接触面積	63.5mm×63.5mm
計算式	μK (動摩擦係数) = C/D
	C = 均斉な走行になってからの平均荷重値 (g)
	D = 移動重錘の重量 200g

引張強度、100%モジュラスの測定

NBR製手袋の平滑部から試験片(63.5mm×63.5mm)を4枚切り抜き、引張強度および100%モジュラスをJIS K 6301に準拠して測定した。

滑り防止の評価

動摩擦係数の値が大きいほど滑り止め効果があるとした。

軟らかさの評価

100%モジュラスが低いほど柔軟であるとした。

【0021】

【表1】

	実施の 形態1	実施の 形態2	実施の 形態3	実施の 形態4	比較例 1	比較例 2	比較例 3
μK (動摩擦係数)	0.95	0.90	0.97	0.88	1.00	0.71	0.17
100%モジュラス (kg/cm ²)	18.0	18.3	17.8	18.6	17.5	28.0	18.1
引張強度 (kg/cm ²)	222	235	210	230	170	420	310

比較例2が一般に家庭用、作業用手袋として実用されている従来のNBR製手袋の物性であり、引張強度が420kg/cm²と強靱であるが、100%モジュラスが28.0kg/cm²と硬い。比較例1はNBRラテックスにnBA-AN-AA(nBA/AN/AA=88

モル%/10モル%/2モル%)共重合ラテックスをブレンドした手袋の物性を備えているが、100%モジュラスが20kg/cm²以下になると引張強度が170kg/cm²まで下がり実用強度の基準とした200kg/cm²を下回ってしまう。

【0022】一方、実施の形態1は比較例1に比べて変性ロジン酸エステルを5重量部添加したものであるが、100%モジュラスが 18.0 kg/cm^2 と柔軟性を保ちながら、引張強度が 222 kg/cm^2 と約30%も強化されている。実施の形態2は、実施の形態1の配合原料中の変性ロジン酸エステルの代わりにテルペンフェノールを5重量部添加したものであるが、100%モジュラスが 18.3 kg/cm^2 と柔軟であり、引張強度は 235 kg/cm^2 と、比較例1に比べて約40%も強化されている。

【0023】実施の形態3は、実施の形態1の配合原料中のn-ブチルアクリレート-アクリロニトリル-アクリル酸共重合体を2エチルヘキシルアクリレート-アクリロニトリル-アクリル酸共重合体に代えたものであり、実施の形態4は、実施の形態1の配合原料中のn-ブチルアクリレート-アクリロニトリル-アクリル酸共重合体をn-ブチルアクリレート-アクリロニトリル-メタクリル酸共重合体に代えたものであるが、両方とも

100%モジュラスが 20 kg/cm^2 以下と柔軟であり、引張強度も 200 kg/cm^2 以上に強化されている。

【0024】柔軟性にともなう滑り止め効果の点では、実施の形態1~4および比較例1~2において、低モジュラスなものの程、滑り止め効果があることがわかる。可塑剤を添加した比較例3では動摩擦係数 μ_K は0.17であり、滑り止め効果が著しく劣ることを示している。

【0025】

【発明の効果】以上のように本発明によれば、NBRラテックスとアルキルアクリレート-アクリロニトリル-アクリル酸またはメタクリル酸の共重合ラテックスとロジン酸系樹脂またはテルペン系樹脂とを適量配合することにより、NBR製手袋に、家庭用または作業用として十分に耐久性のある皮膜強度を持たせることができ、なお且つ柔軟で物を掴むときにおいても手袋表面での滑りを起こすことなく快適な作業ができるようになる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7

識別記号

F I

テ-マコード (参考)

C 0 8 L 33/20
93/00
93/04

C 0 8 L 33/20
93/00
93/04

// B 2 9 K 9:00
33:00
86:00

B 2 9 L 31:48

Fターム(参考) 3B033 AB10 AC03 BA01

4F205 AA20E AA21E AA46 AA49
AC05 AH70 GA08 GB01 GC01
GF01 GW06
4J002 AC07W AF02Y BA00Y BG01X
BG03X BG10X BK00Y CE00Y
GC00 HA07